

HVPE법에 의한 Zn-Doped GaN 박막 제조

金香淑 · 黃鎭秀 · 鄭弼朝*
한국화학연구소 고체화학실
(1995. 9. 28 접수)

Preparation of Zn-Doped GaN Film by HVPE Method

Hyang Sook Kim, Jin Soo Hwang, and Paul Joe Chong*
Solid State Chemistry Lab., Korea Research Institute of Chemical Technology,
Yeosung P.O. Box 107, Taejon 305-606, Korea
(Received September 28, 1995)

요 약. GaN 단결정 박막은 halide vapor phase epitaxy(HVPE) 방법을 사용하여 사파이어 기판위에 헤테로에피탁시하게 성장시켰다. 이렇게 제조된 박막은 n형 전도성을 갖는다. 아연(Zn)을 받게 불순물로 도핑시켜 절연형 GaN 박막을 만들었는데 2.64와 2.43 eV의 청색영역에서 발광 피크를 가졌다. 본 연구에 의해 GaN 박막은 MIS(metal-insulator-semiconductor) 접합구조로 제작이 가능함을 시사하였고, 이중접합형 발광소자 개발에 기초자료가 될 것으로 전망된다.

ABSTRACT. For the preparation of single-crystalline GaN film, heteroepitaxial growth on a sapphire substrate was carried out by halide vapor phase epitaxy(HVPE) method. The resulting GaN films showed n-type conductivity. The insulator type GaN film was made by doping with Zn(acceptor dopant), which showed emission peaks around 2.64 and 2.43 eV. The result of this study indicates that GaN can be obtained in an epitaxial structure of MIS(metal-insulator-semiconductor) junction. The observed data are regarded as fundamental in developing GaN epitaxial films for light emitting devices of hetero-structure type.

서 론

GaN 단결정 박막은 상온에서 3.39 eV(366 nm)의 띠 간격 에너지(band gap energy)를 가지는 직접전 이형(direct transition type) 화합물 반도체로서 청색영역에서 발광할 수 있는 광전물질로 주목되고 있다. 사파이어 기판위에 헤테로에피탁시하게 GaN 단결정 박막을 입히는 데에는 MOCVD(metalorganic chemical vapor deposition)법,¹ HVPE(halide vapor phase epitaxy)법,^{2,3} MBE(molecular beam epitaxy)법,⁴ RF-excited Plasma Sputtering법,⁵ LVPE(Laser vapor phase epitaxy)법⁶ 등이 사용된다. Undoped GaN 단결정 박막은 항상 n형 전도도를 갖는다. IIA(Be, Mg)나 IIB(Zn, Cd)족 원소들은 GaN의 질소원자 결함으로 인한 내부 주개(intrinsic donor)를 상쇄시킬 수 있는 받게 도핑제(acceptor dopant)로 작

용한다. 따라서 이런 불순물로 도핑시켜 p형 전도도(p-type conduction)을 가지는 GaN 박막을 적층하여 p-n 접합을 시키거나 절연형의 GaN 박막을 적층하여 MIS 접합구조를 형성하면 청색 발광소자(blue light emitting device)의 재료로 활용할 수 있다. GaN 박막의 도핑은 많은 연구자들에 의해 조사되고 있는데, Monemar 등⁷에 의하면 낮은 농도의 아연 도핑은 2.87 eV의 청색 발광이 관찰되지만 10^{19} cm^{-3} 이상 높은 농도의 아연 도핑은 2.87 이외의 2.6, 2.2, 1.8 eV의 다른 넓은 방출 띠(broad emission band)도 관찰된다고 보고하였다. 넓은 모양의 띠들은 광학적 전이(optical transition)에 따른 격자 이완(lattice relaxation) 때문에 생기는 것으로 알려지고 있다. Akasaki 등^{8,9}은 (0001)면 사파이어 기판위에 trimethylgallium(TMg), trimethylaluminum(TMA)와 암모니

아(NH_3)를 각각 Ga, Al 및 N원으로, 또 *bis*-cyclopentadienyl magnesium(Cp_2Mg)을 Mg원으로 사용하여 MOCVD 방법으로 Mg-doped GaN 박막을 제조하였다. 먼저 기판 표면을 깨끗히 하기 위해 1150 °C로 가열하면서 수소를 흘려준 후 600 °C로 낮추고 50 nm 두께의 AlN 완충막(buffer layer)을 증착시킨다. 기판온도를 1040 °C로 올려 2~3 μm 두께의 GaN층을 증착시키면 전자 농도(electron concentration)가 10^{17} cm^{-3} , 이동도(mobility)가 $400 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, 저항(resistivity)이 $0.1 \Omega\cdot\text{cm}$ 인 undoped *n*형 GaN 박막층이 형성된다. 그 위에 Cp_2Mg 을 흘려주면서 GaN를 성장시키면 저항이 $10^8 \Omega\cdot\text{cm}$ 의 Mg-doped GaN층이 형성된다. 한편 청색발광소자의 발광효율을 향상시키고 전기적 성질을 제어하려면 낮은 저항을 갖는 *p*형 GaN 박막을 제작해야 하므로 Mg 농도가 $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 인 GaN:Mg 박막을 LEEBI(low energy electron beam irradiation) 처리¹⁰해주면 저항이 $35 \Omega\cdot\text{cm}$, 정공 농도(hole concentration)가 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, 이동도가 $8 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 의 *p*형 전도층이 형성된다고 보고하였다. Ilegems 등¹¹에 의하면 Be을

도핑시킨 GaN 박막은 노랑색-초록색 영역, Mg을 도핑시킨 GaN 박막은 청색-보라색의 심층 발광(deep emission band)을 나타낸다고 보고하였다. Lagerstedt 등¹²은 Cd을 도핑시킨 GaN 박막이 약 2.7 eV의 청색 발광을 가지는 특징적인 발광을 나타내나 Zn와 비교해서 Cd-doped 단결정 박막으로 성장시키기 어렵다고 보고하였다.

본 연구에서는 청색영역에서 발광성을 나타내는 아연을 선택하여 HVPE법에 의해 Zn-doped GaN 단결정 박막 제조에 관해 조사하였다.

실 험

HVPE 실험장치. HVPE 방법에 의한 GaN 단결정 박막 성장장치는 크게 석영반응기와 전기 저항로(furnace)로 구성되어 있으며 Fig. 1에 보였다. 반응기는 전형적인 hot-wall open flow형으로 재질은 모두 석영으로 제작하였다. 염화수소 가스관(3)은 갈륨 금속을 담은 보우트(4)와 연결되어 있어 염화수소 가스가 갈륨과 반응하여 염화갈륨 가스가 형

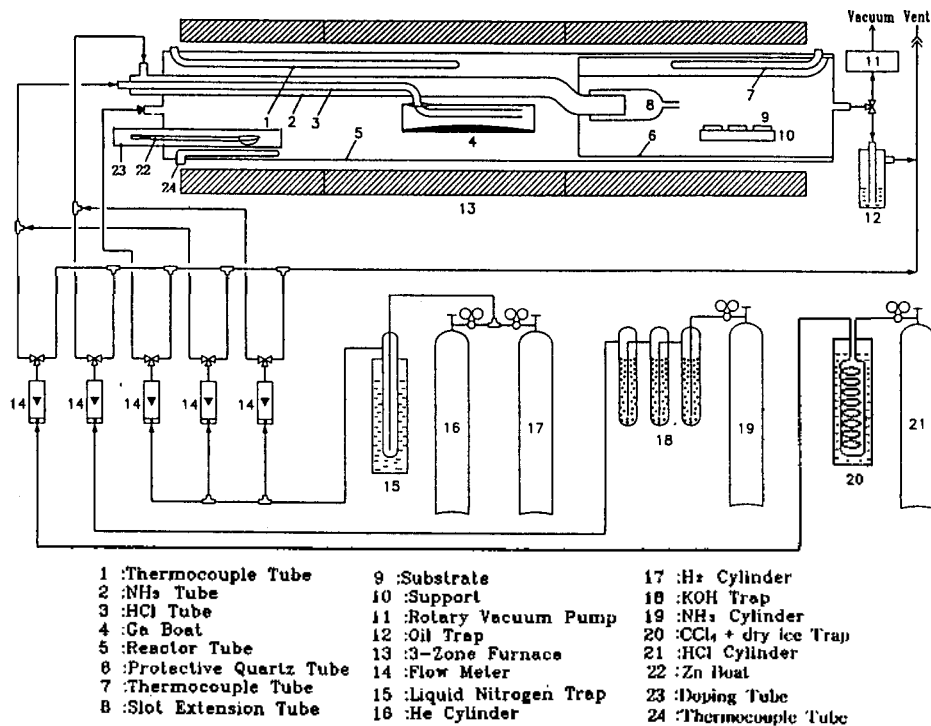


Fig. 1. Schematic diagram for preparation of GaN film.

성되도록 하였다. 암모니아 가스관(2)은 기체가 넓게 분산될 수 있게 납작한 모양의 슬롯(2×12 mm) 확장관(8)과 연결되어 있고 GaCl+NH₃ 혼합가스 출구로부터 4~6 cm 떨어진 위치에 사파이어 기판을 올려 놓을 수 있는 알루미늄 지지판(10)이 있다. K형 열전대(alumel-chromel thermocouple wire)를 갈륨 보우트 위와 증착 영역에 위치시켜 각각 갈륨 보우트와 증착온도를 측정하였다. 질소원으로 사용된 암모니아 가스(19)는 99.999%의 고순도를 사용하였으나, 미량의 수분을 제거하고자 3단계의 수산화칼륨 트랩(18)을, 염화수소가스(21)는 99.98%로 사염화탄소를 드라이아이스로 냉각시킨 트랩(20)을, 운반기체로 사용된 헬륨 가스(16)와 에칭용 수소가스(17)는 액체 질소 트랩을 설치하여 사용하였고, 모든 기체량은 MFC 유속조절기(14)를 통과하게 하였다. 반응기를 통해 나오는 기체는 오일트랩(12)을 통해 배출하였으며, 석영반응기안의 공기를 제거하기 위하여 로우터리 진공펌프(11)를 사용하였다. 저항로(13)는 세단계 온도 영역을 갖는 저항로(three-zone resistive type furnace)를 사용하였다.

Undoped GaN 박막 제조. 위 실험 장치를 이용하여 undoped GaN 단결정 박막을 제조할 때 염화수소 가스와 암모니아 가스의 유속, 그리고 운반기체인 헬륨의 유속, 갈륨금속의 온도, 박막의 증착온도 및 기판의 위치 등 많은 인자가 성장변수로 작용하였다. 실험을 통해 각 변수의 최적 조건을 확립하였다. 먼저 사파이어 기판은 (0001), (1012)과 (1010) 면을 사용하였고 기판 표면은 황산과 인산의 혼합 용액으로 전처리하였다.¹³ 기판은 알루미늄 지지판(10) 위에 놓고 슬롯 확장관(8)의 끝으로부터 기판과의 거리를 측정하였다. 이 부분은 (염화갈륨+헬륨) 가스와 (암모니아+헬륨) 가스가 혼합되는 영역으로 기판과의 거리가 가까울수록 GaN 증착이 두껍게 입혀지는 경향이 있다고 보고³되어 있으나 4~7 cm 떨어진 거리에서는 거의 일정하였다. 기판을 장착한 후 석영 반응기 안을 대략 30 mmHg의 압력으로 펌핑시킨 후 로우터리 진공 펌프의 밸브를 닫고 헬륨을 1.8 L/min의 속도로 흘려주었다. 한편 암모니아 가스와 염화수소 가스를 회석하는 헬륨의 속도는 각각 0.5와 0.2 L/min로 반응기 안에 주입시키면서 저항로의 온도를 올려주었다. 저항로의 온도가

증착온도(980~1075 °C)에 도달했을 때 갈륨금속의 온도(890~920 °C)를 일정하게 맞춘 후, 염화수소 가스를 2~10×10⁻³ L/min의 속도로 흘려주면서 일정 시간 질화갈륨 박막을 성장시켰다. 반응 종료 후 운반 기체를 계속 흘려주면서 로의 온도를 실온까지 냉각시킨 후 증착 기판을 꺼내 무게차를 측정하였다. 사파이어 기판의 표면적과 밀도로부터 증착두께를 환산할 수 있고, 반응 시간으로부터 박막의 성장속도를 계산하였다.

Zn-doped GaN 박막 제조. Zn-doped GaN 박막을 제조하는 방법은 undoped GaN 박막 제조 과정과 유사하다. 다만 염화수소 가스를 흘려주기 직전에 도핑관(23)을 따라 아연 금속이 담긴 보우트(22)를 로의 안쪽으로 밀어넣고 염화수소를 일정시간 흘려주고 반응을 종료시킨다. 이때 아연 도핑 보우트 온도는 열전대(24)로 측정하였다.

분 석. 실험에서 제조된 undoped GaN 박막과 Zn-doped GaN 박막은 X-선 회절분석기(XRD, Rigaku D/MAX III-B)로 결정구조를, 주사전자현미경(SEM, JEOL JSM 840A)과 광학현미경으로 표면조직과 형태를 관찰하였다. XRD 측정은 Cu 과녁을 X-선 광원으로 하고 35 kV, 15 mA의 가속전압하에서 수행하였다. Zn 도핑농도는 고분해능 유도 결합 플라즈마 질량 분석기(HR ICP/MS, Fisons Plasma Trace)로 정량분석하였다. 성장된 막의 광학적 특성은 광발광(PL)측정으로부터 관찰하였다. PL 장치는 cw He-Cd 레이저(Liconix 4240NB)와 monochromator(Jovin-Yvon, HR640)로 구성하였다.

결과 및 고찰

Zn-doped GaN 박막의 성장 조건 및 분석. 사파이어 기판위에 undoped GaN 단결정 박막을 성장시킨 후 아연을 5분간 도핑시켰을 때 대표적인 결과를 Table 1에 요약하였다. 이때 증착온도는 990~1010 °C 범위였고, 갈륨 보우트 온도는 888~901 °C였다. 아연의 도핑 농도는 아연 보우트 온도를 변화시켜 조절할 수 있었다. Zn-doped GaN 박막을 6M HCl로 5시간 동안 microwave digestion시켜서 HR ICP/MS로 분석하였다. 그 결과 아연의 증발온도를 500 °C로 하여 성장시킨 2.7 μm 두께(6.75×10⁻²

Table 1. Growth condition and layer thickness of Zn-doped GaN film (기판: (1012) Sapphire)

| Undoped GaN | | | Doped GaN | | |
|-----------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------|
| Undoped GaN 막두께 (μm) | 증착온도 ($^{\circ}\text{C}$) | Ga-Boat 온도 ($^{\circ}\text{C}$) | Zn-Boat 온도 ($^{\circ}\text{C}$) | Zn-doped GaN 막두께 (μm) | Doped Zn mole수 (mole) |
| 14.5 | 1007 | 891 | 500 | 2.7 | 3.8×10^{-8} |
| 15.2 | 992 | 901 | 570 | 2.3 | 5.1×10^{-8} |
| 7.9 | 1000 | 896 | 630 | 2.2 | 6.6×10^{-8} |

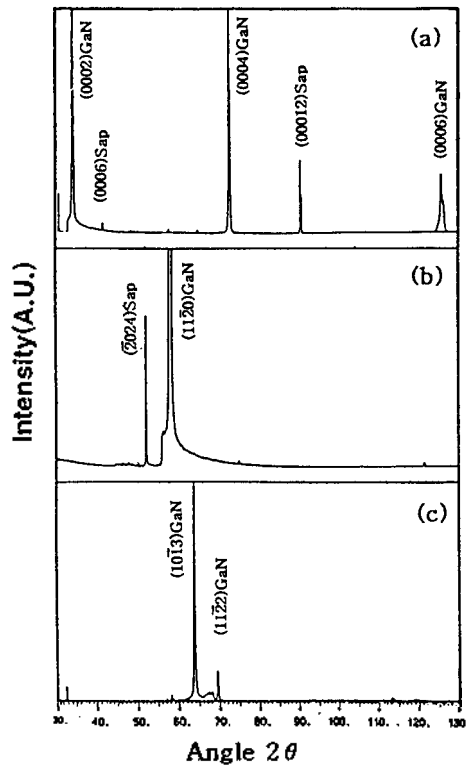


Fig. 2. XRD pattern of Zn-doped GaN films on (a) (0001) GaN layer/(0001) sapphire, (b) (11 $\bar{2}$ 0) GaN layer/ ($\bar{1}$ 012) sapphire, and (c) (10 $\bar{1}$ 3) and (11 $\bar{2}$ 2) GaN layer/ (10 $\bar{1}$ 0) sapphire.

mm^3)의 GaN 박막중에서는 3.8×10^{-8} mole의 아연이 검출되었으며, 570°C 로 성장시킨 $2.3 \mu\text{m}$ 두께 ($5.75 \times 10^{-2} \text{mm}^3$)의 GaN 박막중에서는 5.1×10^{-8} mole이, 630°C 로 증발시켜 얻은 $2.2 \mu\text{m}$ 두께 ($5.50 \times 10^{-2} \text{mm}^3$)의 GaN 박막중에서는 6.6×10^{-8} mole의 아연을 각각 검출하였다. 따라서 도핑되는 아연 농도는 아연 보우트 온도가 500°C 에서 630°C 로 높아질수록 증가하는 것을 알 수 있었다.

Table 2. Orientation relationship of parallel plane for Zn-doped GaN/undoped GaN/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ system

| Zn-doped GaN | undoped GaN | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ |
|------------------|------------------|--------------------------------|
| (0001) | (0001) | (0001) |
| (11 $\bar{2}$ 0) | (11 $\bar{2}$ 0) | ($\bar{1}$ 012) |
| (10 $\bar{1}$ 3) | (10 $\bar{1}$ 3) | (10 $\bar{1}$ 0) |
| (11 $\bar{2}$ 2) | (11 $\bar{2}$ 2) | (10 $\bar{1}$ 0) |

XRD 분석. Zn-doped GaN 박막의 결정구조는 XRD로 분석하였는데 그 결과는 Fig. 2에 보여준 바와 같이 undoped GaN 박막의 것과 스펙트럼 피크의 위치와 세기는 같으나 FWHM의 값은 상대적으로 커지는 것을 관찰하였다. Fig. 2(a)는 (0001)면 사파이어 위에 성장시킨 박막으로 $2\theta = 41.7^{\circ}$ 과 90.7° 은 사파이어의 (0006)과 (00012)면에 해당하는 피크이고 $2\theta = 34.6^{\circ}$, 72.9° , 125.9° 에서 각각 (0002), (0004), (0006) GaN 피크가 관찰되는데 이로서 (0001)면 GaN 단결정 박막으로 성장됨을 확인할 수 있었다. Fig. 2(b)는 ($\bar{1}$ 012)면 사파이어를 사용한 것으로 $2\theta = 51.7^{\circ}$ 에서 ($\bar{2}$ 024) 사파이어면을 보여주며, $2\theta = 57.8^{\circ}$ 에서 (11 $\bar{2}$ 0) GaN 단결정 박막이 성장됨을 알 수 있었다. Fig. 2(c)는 $2\theta = 63.4^{\circ}$ 에서 (10 $\bar{1}$ 3) GaN, $2\theta = 69.0^{\circ}$ 에서 (11 $\bar{2}$ 2) GaN 피크가 관찰되는데 이는 m면 사파이어 위에 2개의 결정 배향으로 자랐음을 보여준다. 한편 아연 도핑 보우트 온도를 570°C 이상으로 하여 성장시킨 Zn-doped GaN 박막은 Fig. 2 처럼 단결정으로 자라지 않고 여러가지 배향면의 GaN가 혼합되는 다결정으로 되는 경향이 있었다. 이상에서 보여준 바와 같이 Zn-doped GaN 박막의 배향은 undoped GaN 박막과 일치하며 기보고된 바와 같이 사용된 사파이어의 기판면과 Table 2와 같은 일정한 배향관계를 갖는 것을 알 수 있었다.¹⁴ 한편 Zn-doped GaN 박막의 XRD 피크는 FWHM

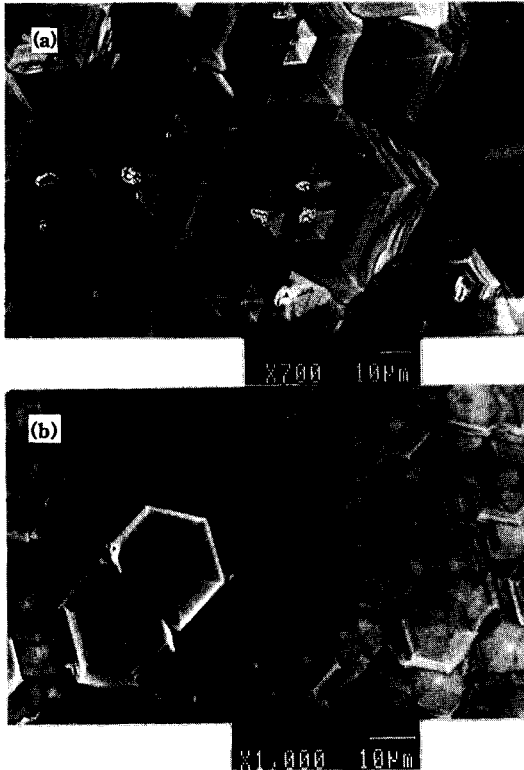


Fig. 3. Surface morphology of (a) (0001) GaN film on (0001) sapphire and (b) Zn-doped GaN film on (0001) GaN layer/(0001) sapphire.

값이 undoped GaN에 비하여 상대적으로 커지는 것을 관찰하였는데 이는 GaN 결정구조내에 아연 불순물이 침투하는 것에 기인하는 것으로 사료된다.

SEM 분석. Undoped GaN 박막은 아연 도핑량이 증가함에 따라 점차 진한 갈색으로 변화한다. 박막의 대표적인 SEM사진을 Fig. 3에 보였다. Fig. 3 (a)는 (0001)면 사파이어 위에 성장시킨 (0001) GaN 박막으로 전형적인 육각피라미드 모양의 부르자이트형(wurtzite type) GaN가 성장되었음을 보여주고 있으며, Fig. 3(b)는 (0001) GaN 박막위에 성장된 Zn-doped GaN 박막으로 undoped GaN 박막에 비하여 크기가 1/5 정도 작아졌으나 비교적 평평한 육각 평면들이 균일하게 배열되어 있었다. (1012)면 사파이어 위에 성장시킨 (1120) GaN 박막은 전형적으로 삼각 프리즘 형태로 자라며 그 위에 성장된 Zn-doped GaN 박막은 프리즘의 모서리가 완만해지고 프리즘간의 경계부분이 완화되어 전반적으로 평평한

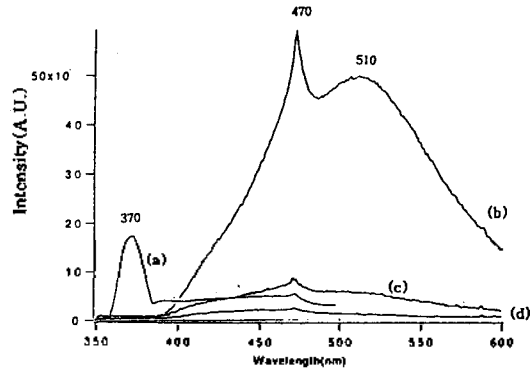


Fig. 4. PL spectra at room temperature for GaN film on (1012) sapphire (a) undoped, (b) doped with 5.6×10^{-7} mole Zn mm^{-3} , (c) doped with 8.9×10^{-7} mole Zn mm^{-3} , (d) doped with 1.2×10^{-6} mole Zn mm^{-3} .

표면구조를 이루고 있었다. 이와 같은 평평한 표면 구조는 Zn-doped GaN 박막의 특징으로 (1010) 사파이어 위에 성장시킨 (1013) GaN 층과 (1122) GaN 층 위에 성장된 경우에도 아연이 도핑되는 양에 따라 비슷한 경향을 보여주었다. SEM과 XRD 관찰 결과 본 연구에서 제조된 Zn-doped GaN 박막은 전부 단결정막으로 관찰되었는데 Marasina 등의 연구결과와 500 °C 이하에서는 잘 일치하였으나 아연 보우트 온도가 500 °C를 초과할시 다결정이 형성되는 경향은 본 연구에서 발견되지 않았다.¹⁵

PL 분석. GaN 박막의 광학적 성질은 광발광 측정에 의해 관찰하였는데 He-Cd Laser를 사용하여 상온에서 파장에 따른 PL intensity를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)는 1030 °C에서 (1012)면 사파이어 위에 14.5 μm 두께의 GaN 박막을 제조한 것으로 near UV 영역인 3.35 eV(370 nm)에서 최대 피크가 관찰된다. 다른 면의 사파이어 기판위에 성장시킨 undoped GaN 단결정 박막도 3.42~3.32 eV(363~373 nm) 범위에서 최대 피크가 관찰된다. Fig. 4(b)는 (a)의 박막위에 2.7 μm 두께의 Zn-doped GaN 박막을 입힌 것으로 2.64 eV(470 nm)에서 날카로운 피크와 2.43 eV(510 nm)에서 넓은 피크가 관찰된다. 2.64 eV의 보라-청색 방출광은 전자가 n-type GaN에서 Zn-doped GaN으로 삼입될 때 방출되는 것으로 본 연구에서 제조한 Zn-doped GaN 박막이 청색발광소자로 개발될 수 있음을 시사하였다. 또한 아연의 도핑 농도에 따른 발광세기의 변화를 관찰

하였는데 Fig. 4(c)와 (d)는 8.9×10^{-7} mole/mm³와 1.2×10^{-6} mole/mm³를 각각 도핑시킨 Zn-doped GaN 박막의 발광스펙트럼으로 5.6×10^{-7} mole/mm³을 도핑시킨 Fig. 4(b)보다 피크 세기가 상대적으로 낮았다. 5.6×10^{-7} mole/mm³ 이하로 도핑시켰을 때는 Fig. 4(b)와 비슷한 발광 피크 세기와 모양을 보여주었다. 본 연구에서 도핑된 아연 농도는 Monemar 등이 SIMS로 검출한 $1.5 \times 10^{19} \sim 1.5 \times 10^{20}$ cm⁻³의 아연 농도에 비하여 약간 많은 것으로 2.6과 2.2 eV의 발광파도 약간의 다른 점을 보여주고 있다.⁷

결 론

HVPE 방법에 의한 n형 GaN 단결정 박막과 Zn-doped GaN 단결정 박막 제조장치를 제작하여 Zn-doped GaN/n-type GaN/ α -Al₂O₃ 계를 제조하였다. 사파이어 기판위에 3.35 eV 부근에서 발광성을 갖는 undoped GaN 박막을 성장시켰고, 이 위에 아연을 도핑시켜 2.64과 2.43 eV에서 발광하는 Zn-doped GaN 박막을 제조하였다. PL 측정 결과 아연의 도핑 농도는 5.6×10^{-7} mole/mm³ 이상으로 존재하면 Zn-doped GaN 박막의 발광 효율이 현저히 낮아지는 것을 알 수 있었다.

인 용 문 헌

1. Amano, H. *Applied Physics Letter* **1986**, *48*, 353.

2. Maruska, H. P.; Tietjen, J. J. *Applied Physics Letter* **1969**, *15*, 327.
3. Ilegems, M. *J. Crystal Growth* **1972**, *13/14*, 360.
4. Temel, A.; Seifert, W.; Walter, U.; Nagel, C.; Neels, H. *Comm. Chem. Dept. Bulg. Acad. Soc.* **1978**, *11*, 370.
5. Kights, J. C.; Lujan, R. A. *J. Appl. Phys.* **1978**, *49*, 1291.
6. Lee, S. S.; Park, S. M.; Chong, P. J. *J. Mater. Chem.* **1993**, *3(4)*, 347.
7. Monemar, B.; Lagerstedt, O.; Gislason, H. P. *J. Appl. Phys.* **1980**, *51(1)*, 625.
8. Akasaki, I.; Amano, H.; Kito, M.; Hiramatsu, K. *J. Lumin.* **1991**, *48 & 49*, 666.
9. Amano, H.; Kito, M.; Hiramatsu, K.; Akasaki, I. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1989**, *28(12)*, L2112.
10. Amano, H.; Akasaki, I.; Kozawa, T.; Hiramatsu, K.; Sawaki, N.; Ikeda, K.; Ishii, Y. *J. Lumin.* **1988**, *40 & 41*, 121.
11. Ilegems, M.; Dingle, R. *J. Appl. Phys.* **1973**, *44(9)*, 4234.
12. Lagerstedt, O.; Monemar, B. *J. Appl. Phys.* **1974**, *45(5)*, 2260.
13. Kim, H. S.; Hwang, J. S.; Chong, P. J. *J. Kor. Chem. Soc.* **1995**, *39(1)*.
14. Hwang, J. S.; Kuznetsov, A. V.; Lee, S. S.; Kim, H. S.; Choi, J. G.; Chong, P. J. *J. Cryst. Growth* **1994**, *142*, 5.
15. Marasina, L. A.; Pikhtin, A. N.; Pichugin, I. G.; Solomonov, A. V. *Phys. Stat. Sol.* **1976**, *38*, 753.